

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORLED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

09/926188.

PCT/JP 00/01863

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/01863

27.03.00

4

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 3月26日

REC'D 19 MAY 2000

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第124682号

WIPO

PCT

出 願 人

Applicant(s):

科学技術振興事業団  
科学技術庁無機材質研究所長

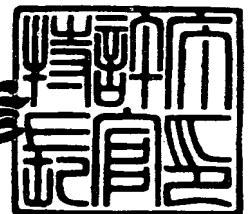
PRIORITY  
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 4月28日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3030416

【書類名】 特許願

【整理番号】 PJST1605

【提出日】 平成11年 3月26日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市並木 1-1 無機材質研究所内

【氏名】 安藤 寿浩

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市並木 1-1 無機材質研究所内

【氏名】 佐藤 洋一郎

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市並木 1-1 無機材質研究所内

【氏名】 野洲 栄治

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市三の宮 1-25-13、ルネス柳橋 302

【氏名】 蒲生 美香

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市並木 2-5-5 フレグランス並木 A-102

【氏名】 坂口 勲

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【特許出願人】

【識別番号】 591030983

【氏名又は名称】 科学技術庁無機材質研究所長

【代理人】

【識別番号】 100082876

【弁理士】

【氏名又は名称】 平山 一幸

【電話番号】 03-3352-1808

【代理人】

【識別番号】 100069958

【弁理士】

【氏名又は名称】 海津 保三

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 031727

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 n型半導体ダイヤモンド及びその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 不純物原子を含み、室温以上の移動度の温度勾配が  $T^{-3/2}$  である、n型半導体ダイヤモンド。

【請求項 2】 前記不純物原子がイオウのドナー原子であることを特徴とする、請求項 1 記載の n型半導体ダイヤモンド。

【請求項 3】 不純物原子であるイオウのドナーレベルが  $0.38 \text{ eV}$  である、n型半導体ダイヤモンド。

【請求項 4】 不純物原子であるイオウの含有量が少なくとも  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  である、n型半導体ダイヤモンド。

【請求項 5】 前記構成に加え、室温におけるキャリア濃度が少なくとも  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$  であることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれかに記載の n型半導体ダイヤモンド。

【請求項 6】 前記構成に加え、ラマンスペクトルのダイヤモンドピーク半値幅が 6 波数以下であることを特徴とする、請求項 1～5 のいずれかに記載の n型半導体ダイヤモンド。

【請求項 7】 前記構成に加え、励起発光スペクトルにおいて、自由励起子による発光が観察されることを特徴とする、請求項 1～6 のいずれかに記載の n型半導体ダイヤモンド。

【請求項 8】 前記構成に加え、室温におけるキャリア移動度が  $580 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  以上であることを特徴とする、請求項 1～7 のいずれかに記載の n型半導体ダイヤモンド。

【請求項 9】 n型半導体ダイヤモンドの製造方法において、ダイヤモンドの構成原子のソースとなる炭化水素と、ドーパントとなるイオウのソースとなるイオウ化合物ガスと、水素ガスとを混合した原料ガスを基板に導入し、n型半導体ダイヤモンド薄膜がエピタキシャル成長することを特徴とする、n型半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項 10】 前記原料ガスの活性化に電気、熱および光のうち少なくとも

も一種類を使用することを特徴とする、請求項 9 に記載の n 型半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項 1 1】 ダイヤモンドをマイクロ波プラズマ CVD 法によって気相合成する方法において、ダイヤモンドの構成原子のソースとなる炭化水素と、ドーパントとなるイオウのソースとなるイオウ化合物ガスと、水素ガスとを混合した原料ガスをマイクロ波プラズマにして基板に導入し、n 型半導体ダイヤモンド薄膜がエピタキシャル成長することを特徴とする、n 型半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項 1 2】 前記イオウ化合物の添加量が、総流量比で少なくとも 2 0 0 0 p p m 以下であることを特徴とする、請求項 9 又は 1 1 に記載の n 型半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項 1 3】 前記イオウ化合物が硫化水素であることを特徴とする、請求項 9、1 1、1 2 のいずれかに記載の n 型半導体ダイヤモンドの製造方法。

【請求項 1 4】 前記炭化水素の炭素と前記イオウ化合物のイオウとの比が 1 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 p p m であることを特徴とする、請求項 9、1 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の n 型半導体ダイヤモンドの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

この発明は、従来の半導体では不可能である小型ハイパワーデバイス、高出力高周波デバイス及び耐放射線集積回路等の電子デバイスなどに利用でき、n 導電型の高移動度かつ結晶性の良い n 型半導体ダイヤモンド及びその製造方法に関するもので、特に、ドナー原子をダイヤモンド薄膜中に効果的に添加した n 型半導体ダイヤモンド及びその製造方法に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

現在使用されている Si 系半導体やガリウムヒ素半導体では、素子の微細化、高密度化により素子内部の電界強度が上昇し、また使用時の発熱が問題となり、従来の半導体にとっては今後過酷な環境に適應することが要求される。

これに対し、ダイヤモンドはワイドバンドギャップ半導体であり、電子及び正孔移動度がもっとも高く、ブレイクダウン電界が非常に高いうえ、高温や放射線下での電子正孔対の発生が非常に少ないため、ハイパワー、高周波動作、高温動作のデバイスに使用される可能性が高く、過酷な環境に適応し得ることから、高品質のダイヤモンド結晶薄膜が必要になってくる。

#### 【0003】

これまで低抵抗p型半導体ダイヤモンドはホウ素ドーピングで容易に作製することができたが、低抵抗n型半導体ダイヤモンドについては、CVDダイヤモンドへのドーピング法を含め数多くの製造法が研究されてきてはいるものの、高品質の半導体ダイヤモンド結晶薄膜を得ることは実際には困難であった。

例えば、チツソをドーピングしたダイヤモンドは活性化エネルギーが低いため室温では絶縁体になってしまうことが報告されている(Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 162, 3-14 (1990))。さらにリンをドーピングしたn型ダイヤモンド結晶薄膜も報告されているが、電気抵抗が高すぎて現実的な使用には適さない(Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 162, 23-34 (1990))。

#### 【0004】

また、 $\text{PH}_3$ を用いてCVD法でリンをドーピングするn型ダイヤモンド結晶薄膜の製造法についても報告があるが、生成物のキャリア移動度が低く、また温度依存性が強いいため、高品質のn型半導体ダイヤモンドを得ることはできない。

以上のようにCVD法では、これまでn型半導体ダイヤモンド結晶薄膜の各種製造法について報告はあるが、高品質のものは得られていない。

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0005】

ところで、マイクロ波プラズマCVD法によるリンドーピングダイヤモンドの製造については、水素と炭化水素の反応ガス中にフォスフィン( $\text{PH}_3$ )を導入し、マイクロ波プラズマ中でフォスフィンを分解してリンをドーピングする方法、高温下または紫外線照射下でフォスフィンを分解してリンをドーピングする方法が知られている。



しかし、このマイクロ波プラズマCVD法によると、ダイヤモンド中へは水素と結合した状態のリンがドーピングされるため、リンは電子の供給体とはならず、またリンがドーピングされたとしても、n型半導体ダイヤモンドのキャリア移動度が低く、準位も深いため高品質のn型半導体は得られておらず、実用に耐えるものではない。

## 【0006】

さらに、ダイヤモンドにリンイオンを加速して打ち込む方法も知られているが、この方法では炭素と比べて質量が大きいリンを打ち込むことになって、ダイヤモンド中に欠陥を生じさせるとともに、リンは炭素と結合することなしにダイヤモンド格子中に侵入型として含まれるため、ダイヤモンド格子中に結合を作ることとは困難であり、高品質のn型半導体ダイヤモンドは得られていない。

## 【0007】

またプラズマを用いないダイヤモンドへのリンドーピング法として、反応系に黒鉛と赤リンを置き系内で蒸発させてダイヤモンドを合成するとともに、その中にリンをドーピングさせる化学輸送反応法も知られている。

しかし、黒鉛と赤リンの反応速度や蒸発速度の違いのため、リン濃度の制御が困難となり、高品質のn型半導体は得られない。

## 【0008】

近時、5価以上の原子をドナー原子として添加したn型ダイヤモンド半導体の提案もなされている（特開平10-194889号公報）。しかしながら、イオウを添加したn型半導体ダイヤモンドは未だ実現されておらず、その製造方法についても同様に課題となっている。

## 【0009】

しかしながら最近、本発明者等は、マイクロ波プラズマCVD法でダイヤモンド結晶薄膜を製造する際に、少量の硫化水素（ $\text{H}_2\text{S}$ ）を添加すると、生成するダイヤモンド結晶薄膜の品質が向上することを見出し、硫化水素をドーパントのソースとすると高品質のn型半導体ダイヤモンドが製造できることを見出した。

したがって、良質のp型、n型半導体ダイヤモンドの両方がそろえることによって、例えば発光ダイオード、半導体レーザー、大電力トランジスタ、大電力整流

器、高温動作可能なダイオード及びトランジスタの製造等に応用の範囲が広汎に広がり、その波及効果は極めて大きくなる。

【0010】

本発明はこのような事情に鑑み、n導電型の高移動度かつ高品質のn型半導体ダイヤモンド及びその製造方法を提供することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明のn型半導体ダイヤモンドのうち請求項1記載の発明は、不純物原子を含んでいて、移動度の室温以上での温度勾配が $T^{-3/2}$ であることを特徴とする。

請求項2記載の発明は上記構成に加え、不純物原子がイオウのドナー原子であることを特徴とする。

また、請求項3記載の発明は、不純物原子であるイオウのドナーレベルが $0.38\text{ eV}$ であることを特徴とする。

さらに請求項4記載の発明は、不純物原子であるイオウの含有量が少なくとも $10^{13}\text{ cm}^{-3}$ であることを特徴とする。

また請求項5記載の発明は、上記構成に加え、室温におけるキャリア濃度が少なくとも $10^{13}\text{ cm}^{-3}$ であることを特徴とする。

さらに請求項6記載の発明は、ラマンスペクトルのダイヤモンドピーク半値幅が6波数以下であることを特徴とする。

また請求項7記載の発明は、励起発光スペクトルにおいて、自由励起子による発光が観察されることを特徴とする。

さらに請求項8記載の発明は、室温におけるキャリア移動度が $580\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 以上であることを特徴とする。

【0012】

このような構成のn型半導体ダイヤモンドでは、キャリアの源がドナー原子によるものであり、高移動度かつ高品質である。

【0013】

また請求項9記載の発明は、n型半導体ダイヤモンドの製造方法において、ダ

イヤモンドの構成原子のソースとなる炭化水素と、ドーパントとなるイオウのソースとなるイオウ化合物ガスと、水素ガスとを混合した原料ガスを基板に導入し、 $n$ 型半導体ダイヤモンド薄膜がエピタキシャル成長することを特徴とする。

さらに請求項 1 0 記載の発明は、上記構成に加え、原料ガスの活性化に電気、熱および光のうち少なくとも一種類を使用することを特徴とする。

また請求項 1 1 記載の発明は、ダイヤモンドをマイクロ波プラズマ CVD 法によって気相合成する方法において、ダイヤモンドの構成原子のソースとなる炭化水素と、ドーパントとなるイオウのソースとなるイオウ化合物ガスと、水素ガスとを混合した原料ガスをマイクロ波プラズマにして基板に導入し、 $n$ 型半導体ダイヤモンド薄膜がエピタキシャル成長することを特徴とする。

さらに請求項 1 2 記載の発明は、上記構成に加え、イオウ化合物の添加量が、総流量比で少なくとも 2 0 0 0 p p m 以下であることを特徴とする。

また請求項 1 3 記載の発明は、イオウ化合物が硫化水素であることを特徴とする。

さらに請求項 1 4 記載の発明は、炭化水素の炭素とイオウ化合物のイオウとの比が 1 0 0 0 ~ 1 0 0 0 0 p p m であることを特徴とする。

#### 【 0 0 1 4 】

このような構成の  $n$  型半導体ダイヤモンドの製造方法では、高移動度かつ高品質の  $n$  型半導体ダイヤモンドを製造することができる。

#### 【 0 0 1 5 】

#### 【発明の実施の形態】

以下、この発明による  $n$  型半導体ダイヤモンド及びその製造方法の好適な実施の形態を説明する。なお、薄膜成長法としては、原料ガスを活性化する方法に応じ、電気、熱及び光エネルギーのいずれかを利用する成長法でよいが、本実施形態では電気エネルギー及び熱エネルギーを利用したマイクロ波プラズマ CVD 装置による例を説明する。

図 1 は本実施形態で使用したマイクロ波プラズマ CVD 装置の概略構成図である。

図 1 を参照すると、本実施形態で使用したマイクロ波プラズマ CVD 装置 1 0

は、例えば 2.45 GHz のマイクロ波発生装置 1 と、アイソレータ及びパワーモニター 3 と、チューナー 5 とを有しマイクロ波が照射される反応管 7 と、この反応管 7 を真空排気する真空ポンプ（図示しない）と、反応管 7 に原料ガスである混合ガス又はパージ用ガスを切り換えて供給するガス供給ライン 9 と、複数の光学窓 11, 11 と、反応管内に設けられた基板ホルダー 13 と、この基板ホルダー 13 上に設置された基板 15 を加熱又は冷却する温度制御システム 17 とを備え、基板 15 上にガスが供給されてマイクロ波プラズマ 19 が発生するようになっている。なお、基板温度は光高温計でモニターしている。

## 【0016】

次に、n 型半導体ダイヤモンドの成長条件について説明する。成長条件は、原料、温度、圧力、ガス流量、不純物添加量、基板面積等により異なるが、マイクロ波プラズマ CVD 法によって気相合成する一例を図 2 に示す。

図 2 は本実施形態におけるイオウドープ半導体ダイヤモンドホモエピタキシーの成長条件を示す図である。

図 2 を参照して説明すると、本実施形態では反応ガスがアルカン、アルケン等の揮発性炭化水素／イオウ化合物／水素の混合ガスを原料ガスとして使用しており、炭化水素はダイヤモンドの構成元素である炭素のソースとして、イオウ化合物はドナー原子のソースとして、また水素はキャリアガスとして使用している。

## 【0017】

アルカンとしては例えばメタン、エタン、プロパンを使用し、アルケンとしては例えばエチレン、プロピレンを使用するが、揮発性炭化水素としてメタンはダイヤモンドの構成元素の炭素供給を最小限に抑えることが容易にできるので最も好ましい。

## 【0018】

イオウ化合物としては、例えば硫化水素 ( $\text{H}_2\text{S}$ )、二硫化炭素 ( $\text{CS}_2$ ) 等の無機イオウ化合物、低級アルキルメルカプタン等の有機イオウ化合物が挙げられるが、硫化水素が最も好ましい。

したがって、混合ガスとしてはメタン／硫化水素／水素を使用するのが好ましい。

【0019】

混合ガス中の揮発性炭化水素の濃度は0.1%~5%、好ましくは0.5%~3.0%で使用するのがよい。

混合ガス中のイオウ化合物の濃度は、1ppm~2000ppm、好ましくは5ppm~200ppmで使用するのがよい。

【0020】

本実施形態ではメタン濃度1%、硫化水素10~100ppmである。硫化水素の濃度が増加するとキャリア濃度が増加するが、この範囲では移動度は硫化水素の添加量が50ppmで最大となるところから50ppmが最も好ましい。

【0021】

全ガス流量は装置の規模、例えば反応管部の体積、供給ガス流量及び排気量等によるが、本実施形態では200ml/minである。

ガス流量は各ガス種に対応したマスフローコントローラで制御するが、硫化水素の添加量は例えば100ppm硫化水素/水素の混合ガスポンプを用い、キャリア水素で希釈してマスフローコントローラで流量制御して、所定の添加量の割合に制御している。

【0022】

本実施形態では100ppm硫化水素/水素の混合ガスポンプを使用する。本実施形態では硫化水素濃度を50ppmに設定しているので、全流量が200ml/minの場合、キャリア水素ガスを100ml/minとして100ppm硫化水素/水素の混合ガスポンプから100ml/minを流すと全体で硫化水素濃度が50ppmに設定できる。

【0023】

マイクロ波プラズマCVDでは気圧がだいたい30~60Torr内であり、本実施形態では40Torrとした。マイクロ波放電では比較的高い圧力でグロー放電を維持する。

【0024】

ダイヤモンドを析出する基板の温度は700℃~1100℃とするが、本実施形態では830℃である。

【0025】

また基板ダイヤモンドとしてI bダイヤモンドを使用した。このタイプのダイヤモンドに限られず、I aやI I型でもよい。さらに本実施形態では(100)面にダイヤモンド薄膜をホモエピタキシャル成長させるが、(100)面に限らず、例えば(111)面や(110)面でもよい。

【0026】

次に、n型半導体ダイヤモンドの製造方法について説明する。

先ず、表面を洗浄処理した(100)ダイヤモンド基板を基板ホルダーに設置して、ガス供給ラインから水素パージを数回繰り返し真空容器内の窒素や酸素を除去する。次いで、基板ホルダーを加熱しつつ基板表面温度が830℃となるように制御するとともに40 Torrに圧力制御する。なお、基板表面温度は例えば光高温計で測定する。

【0027】

次に、40 Torrの圧力制御の下にマイクロ波放電させるとともにガス供給ラインでパージ用水素ガスと混合ガスとを切り換えて反応管に、メタン1%/硫化水素50 ppm/水素の混合ガス200 ml/minを導入すると、基板上方にプラズマが発生する。このプラズマ流がダイヤモンド基板に供給され、ダイヤモンド薄膜がエピタキシャル成長する。

所定膜厚になったら、ガス供給ラインを水素パージに切り換えると同時にマイクロ波放電を停止し、基板加熱を停止又は冷却する。

最後に室温に戻ったら、常圧復帰した反応管の基板ホルダーから、ダイヤモンド基板を取り出す。

【0028】

このようにして製造したダイヤモンド結晶薄膜は、オーミック特性を確認した測定温度250～550 Kにおいて、すべて負のホール係数を示し、室温での移動度は $580 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ と高く、RHEEDで鮮明な菊池パターンが観測でき、結晶薄膜の結晶性がきわめて高い。

したがって本発明のn型半導体ダイヤモンドの製造方法では、高移動度かつ結晶性のよいn型半導体ダイヤモンドを得ることができる。

—【0 0 2 9】

次に、このようにして製造した n 型半導体ダイヤモンドの特性について説明する。

図 3 は本実施形態に係る n 型半導体ダイヤモンドのキャリア濃度の温度依存性を示す図である。

図 3 から分かるように、キャリア濃度は温度上昇につれて  $10^{12} \sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  まで増加しており、キャリア濃度は温度の逆数に対して指数関数的に変化している。ダイヤモンド薄膜の伝導度は室温で  $1.3 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  である。

したがって図 3 から活性化エネルギーは  $0.38 \text{ eV}$  であることが分かる。

【0 0 3 0】

図 4 は本実施形態に係る n 型半導体ダイヤモンドのホール移動度の温度依存性を示す図である。

上述したようにオーミック特性を確認した測定温度  $250 \sim 550 \text{ K}$  において、すべて負のホール係数を示す。

図 4 から明らかなように、室温の  $1.4 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  のキャリア濃度で移動度は  $580 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  程度である。

【0 0 3 1】

図 5 は  $780^\circ\text{C}$  で成長させた n 型半導体ダイヤモンドのホール移動度の温度依存性を示す図であり、その他の成長条件は同一である。

図 5 に示す例ではホール移動度が  $980 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  であり、したがって本発明の n 型半導体ダイヤモンドは極めて高移動度を示す。

なお、II a 型ダイヤモンドの電子移動度は約  $2000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と推定されているが、本実施形態では極めて結晶性がよいため  $10^3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  台の移動度も可能である。

【0 0 3 2】

図 6 は本実施形態のイオウ (S) ドープ n 型半導体ダイヤモンドと従来のリン (P) ドープ n 型半導体ダイヤモンドとの比較を示す図である。

図 6 中、□印は成長温度が  $780^\circ\text{C}$ 、○印が  $830^\circ\text{C}$  での、本発明による S ド

ープn型半導体ダイヤモンドのデータであり、黒丸及び鎖線で示したものが従来のPドープn型半導体ダイヤモンドのデータである。

従来のPドープn型半導体ダイヤモンドでは、室温で移動度が $10\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 程度であり、最高値でも $30\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 程度である (Diamond and Related Materials 7 (1998) 540-544, S. Koizumi et al)。

これに対して、本発明に係るSドープn型半導体ダイヤモンドでは、上述したように移動度が約 $600\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 以上であり、極めて高移動度である。

#### 【0033】

さらに、本発明では、その温度特性が従来の例とは逆に、高温になるにつれて下がっており、その傾きが $T^{-3/2}$ に比例している。

したがって本発明に係るSドープn型半導体ダイヤモンドでは、キャリアの源が結晶欠陥などではなくドーパント原子によるものであり、n型半導体ダイヤモンドの結晶性が極めて高い。

#### 【0034】

図7は本実施形態に係るn型半導体ダイヤモンドのラマンスペクトルを示す図である。

図7から明らかなように、 $1333\text{ cm}^{-1}$ のピーク以外に何もピークがなく、その半値幅は約 $2.6\text{ cm}^{-1}$ と極めて狭い。

したがって、本実施形態に係るSドープn型半導体ダイヤモンドは極めて結晶性が高い。なお図示していないが、結晶性のやや悪い場合でn型を示したn型半導体ダイヤモンドの波数は約 $6\text{ cm}^{-1}$ である。

#### 【0035】

図8は本実施形態に係るn型半導体ダイヤモンドの自由励起子発光と束縛励起子発光のスペクトルを示す図である。

図8から明らかなように、本実施形態に係るn型半導体ダイヤモンドでは235nm付近の自由励起子発光(FE)と238nm付近の束縛励起子発光(BE)とがあり、結晶性が極めて高いことを示している。

このように本実施例では、自由励起子発光と束縛励起子発光が観測され、また



上述したように負のホール係数を示していることから、本実施形態に係る S ドープ n 型半導体ダイヤモンドではバンドギャップ内に S 原子によるドナーレベルが形成されている。

【0036】

以上のことから、本実施形態に係る S ドープ n 型半導体ダイヤモンドでは、S によって導入されたドナーレベルが伝導帯の下  $0.38\text{ eV}$  にある。

【0037】

図 9 (a) は SEM 写真を示し、(b) は RHEED パターンを示す。

図 9 (a) に明らかに表れているように、S ドープ n 型半導体ダイヤモンドの表面は非常になめらかである。そして、図 9 (b) から明らかなように、非常に鮮明な菊池パターンが生じており、結晶性が極めて高いことが確認できる。

【0038】

図 10 は本実施形態に係る n 型半導体ダイヤモンドにおける SIMS のプロファイルを示す図である。

図 10 から CVD ダイヤモンド薄膜中でイオウ (S) が一定濃度でドープされており、この S は少なくとも SIMS の検出限界の  $10^{13}\text{ cm}^{-3}$  以上ドープされている。

【0039】

【発明の効果】

以上の説明から理解されるように、本発明で作製される n 型半導体ダイヤモンドは、n 導電型の高移動度かつ高品質である。

また n 型半導体ダイヤモンドの製造方法では、イオウをドープしたダイヤモンド結晶薄膜は n 型特性を示し、高移動度かつ高品質の n 型半導体ダイヤモンド薄膜を製造することができる。

したがって、本発明によれば、従来からの p 型半導体ダイヤモンドと相まって p n 接合を形成した半導体ダイヤモンド薄膜の工業的な製造が可能になり、小型ハイパワーデバイス、高出力高周波デバイス及び高温動作デバイス等の製造が実現されることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本実施形態で使用したマイクロ波プラズマ C V D 装置の概略構成図である。

【図 2】

本実施形態におけるイオウドープ n 型半導体ダイヤモンドホモエピタキシー成長条件を示す図である。

【図 3】

本実施形態に係るイオウドープ n 型半導体ダイヤモンドのキャリア濃度の温度依存性を示す図である。

【図 4】

本実施形態に係るイオウドープ n 型半導体ダイヤモンドのホール移動度の温度依存性を示す図である。

【図 5】

他の実施形態の 7 8 0 ℃ で成長させたイオウドープ n 型半導体ダイヤモンドのホール移動度の温度依存性を示す図である。

【図 6】

本実施形態のイオウドープ n 型半導体ダイヤモンドと従来のリンドープ n 型半導体ダイヤモンドとの比較を示す図である。

【図 7】

本実施形態に係るイオウドープ n 型半導体ダイヤモンドのラマンスペクトルを示す図である。

【図 8】

本実施形態に係るイオウドープ n 型半導体ダイヤモンドの自由励起子発光と束縛励起子発光のスペクトルを示す図である。

【図 9】

本実施形態に係るイオウドープ n 型半導体ダイヤモンドの結晶性を示す図であり、( a ) は S E M 写真を示し、( b ) は R H E E D パターンを示す。

【図 1 0】

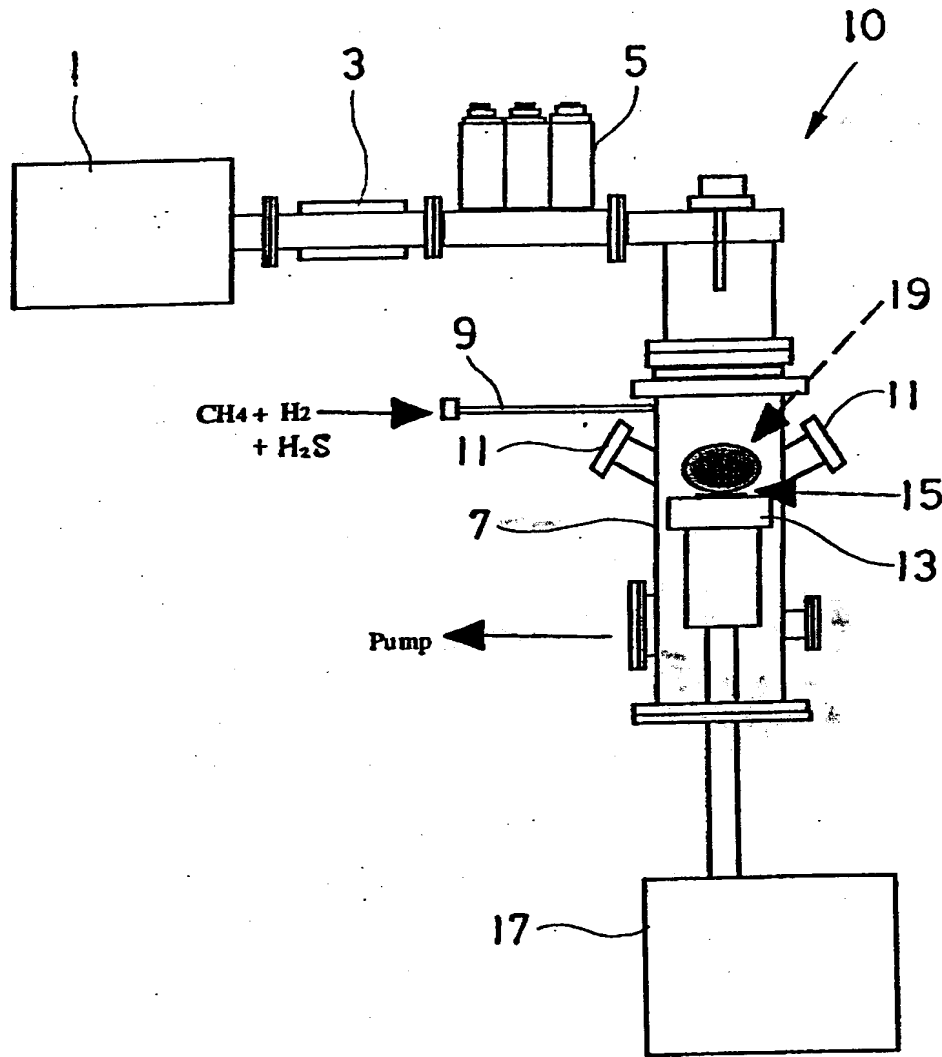
本実施形態に係るイオウドープ n 型半導体ダイヤモンドにおける S I M S のプロファイルを示す図である。

【符号の説明】

- 1 マイクロ波発生装置
- 3 モニター
- 5 チューナ
- 7 反応管
- 9 ガス供給ライン
- 1 0 マイクロ波プラズマCVD装置
- 1 1 光学窓
- 1 3 基板ホルダー
- 1 5 基板
- 1 7 温度制御システム
- 1 9 マイクロ波プラズマ

【書類名】 図面

【図 1】

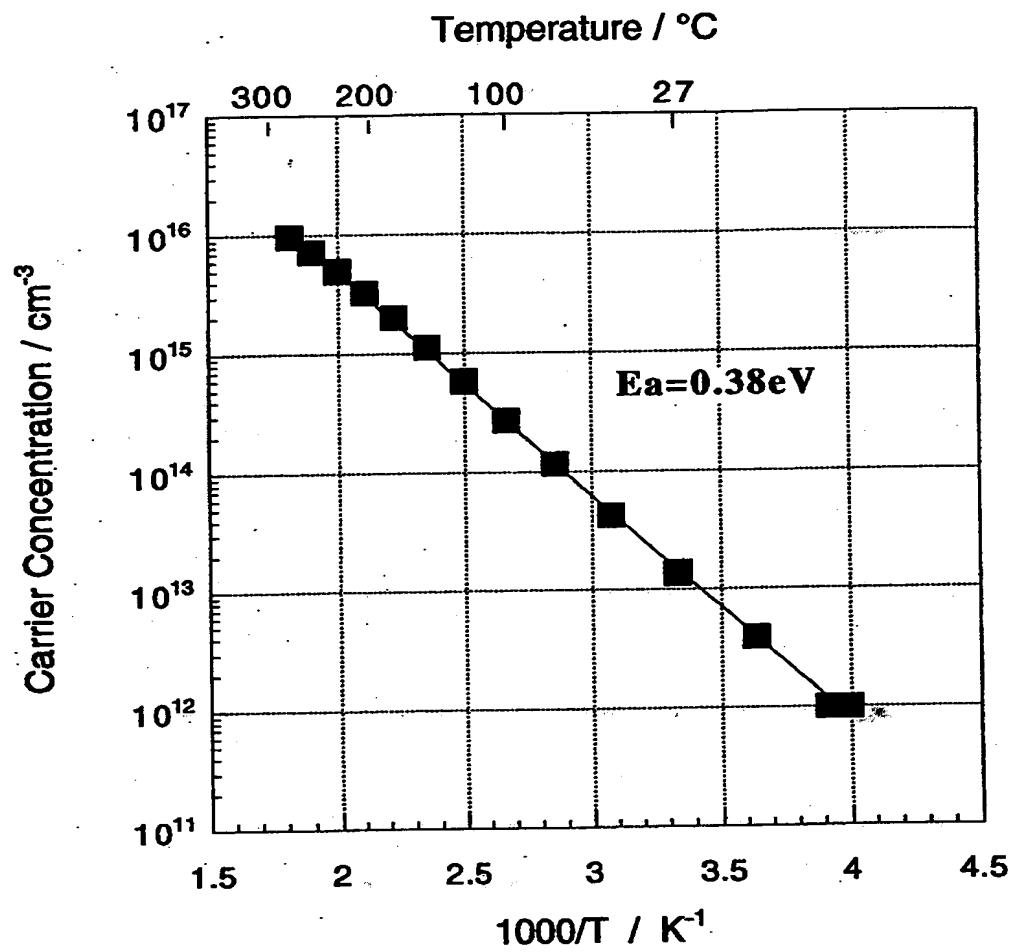


【図 2】

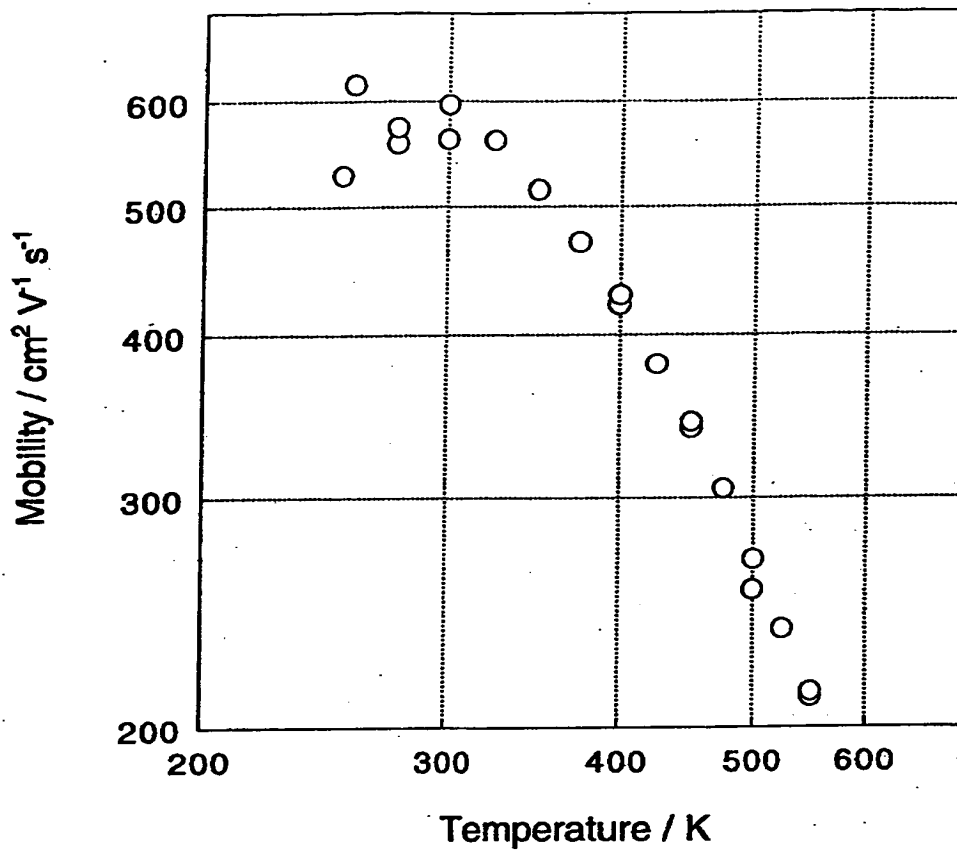
## イオウドーブダイヤモンドのホモエピタキシー成長条件

ガスソース	$\text{CH}_4 / \text{H}_2 \text{ S} / \text{H}_2$
$\text{CH}_4$ 濃度	1. 0%
$\text{H}_2 \text{ S}$ 濃度	10~100 ppm
S/C 比	1000~10000 ppm
全ガス流量	200 ml min <sup>-1</sup>
気 圧	40 Torr
マイクロ波	2. 45 GHz, 300~400 W
基板温度	830℃
ダイヤモンド基板	HP-HT Ibダイヤモンド (100)

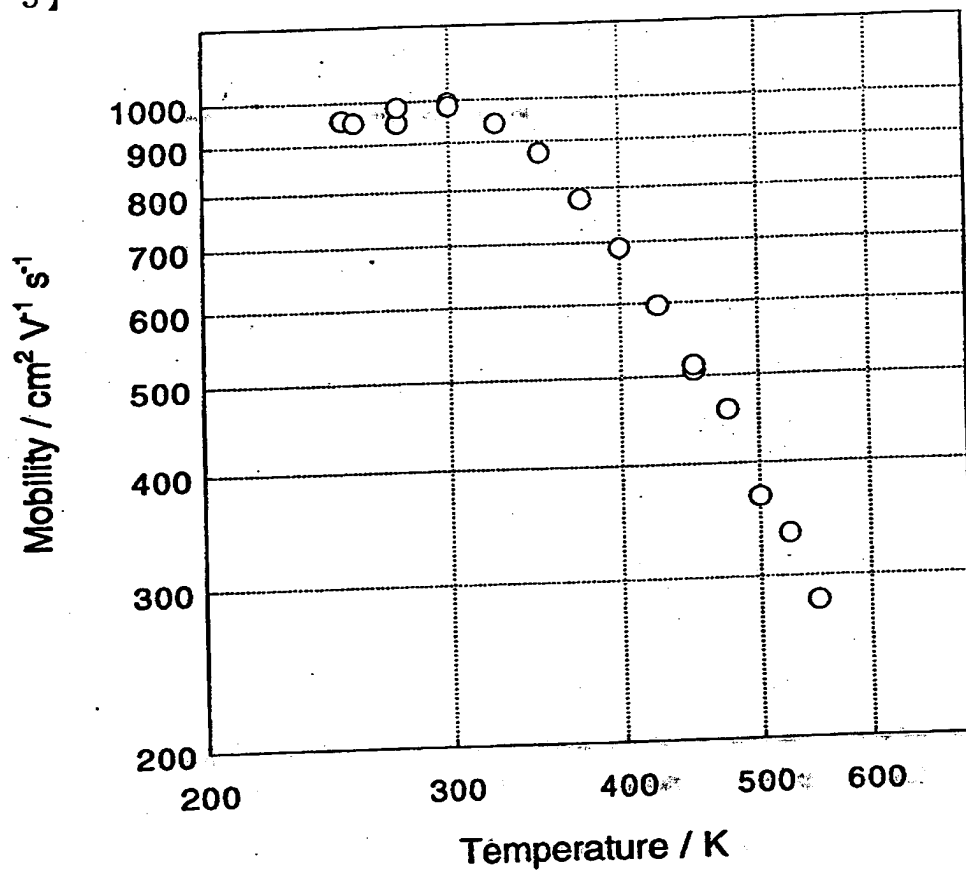
【図 3】



【図 4】

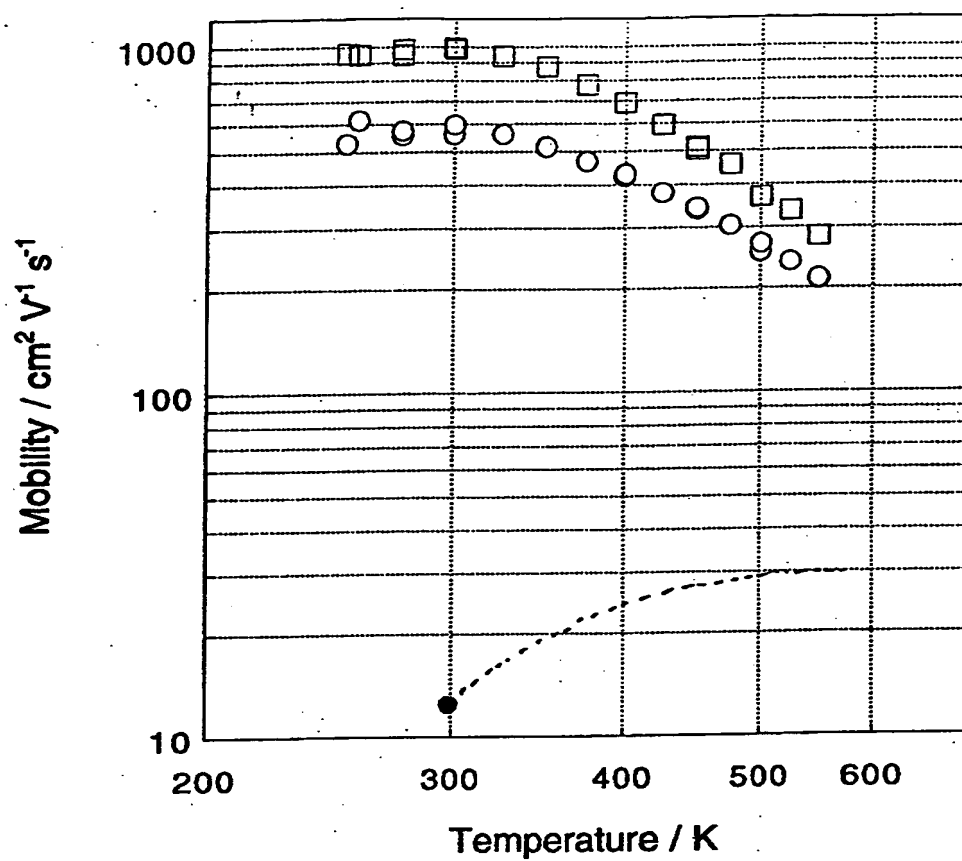


【図 5】

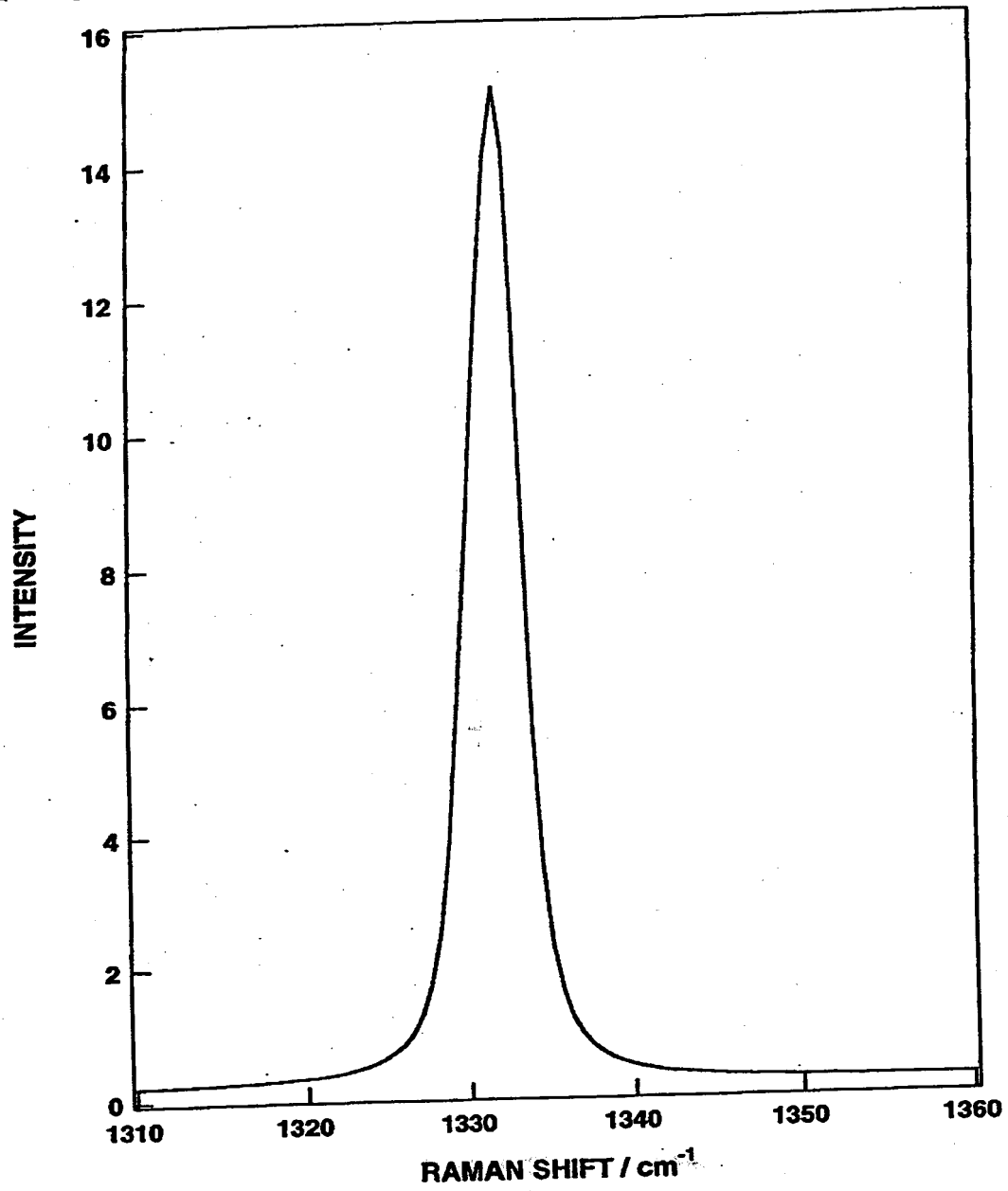




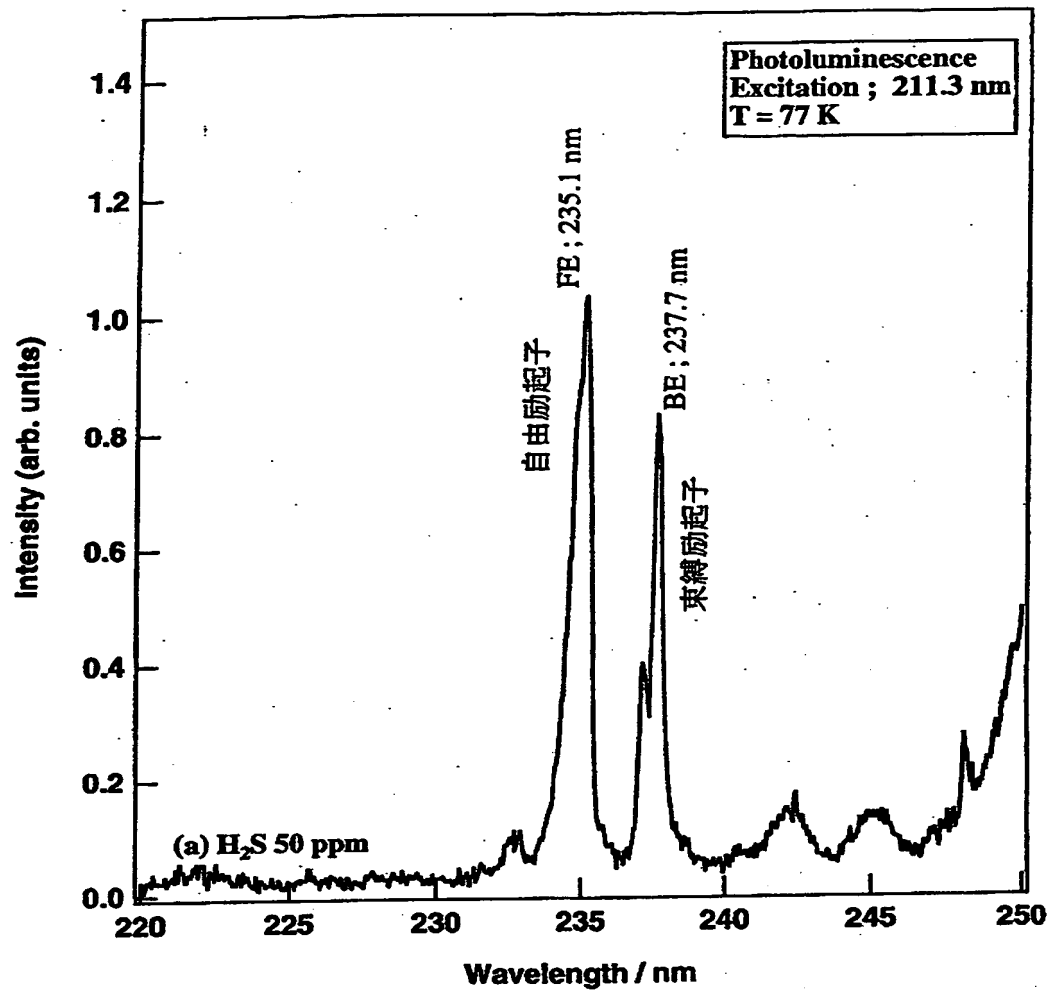
【図 6】



【図 7】



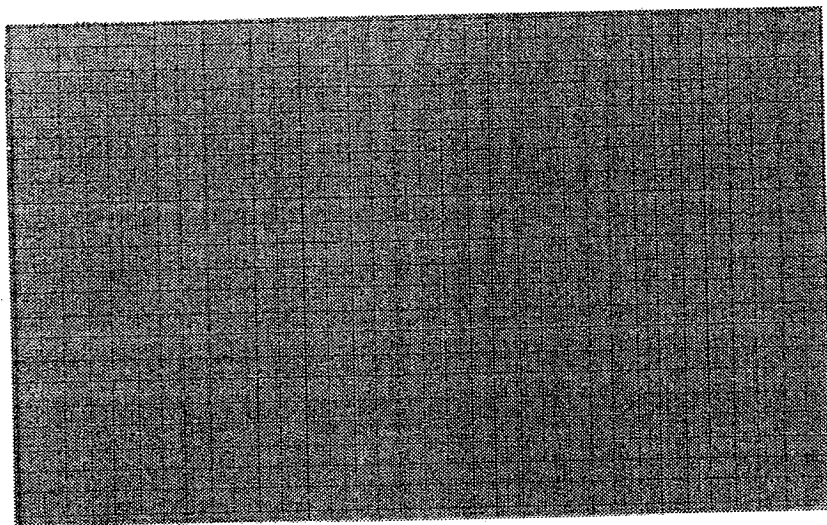
【図 8】



【図 9】

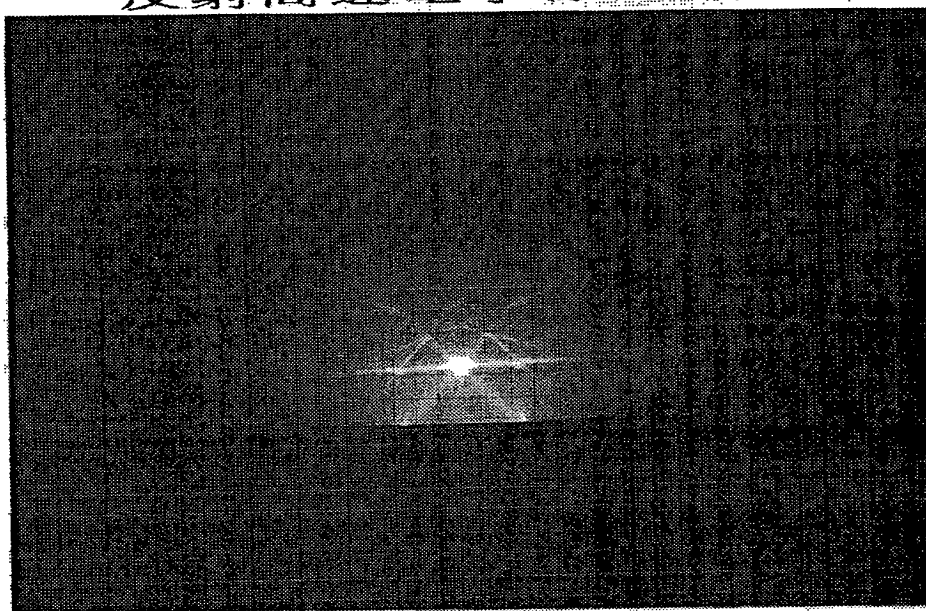
図面代用写真 (a)

イオウドーブダイヤモンドの  
顕微鏡写真

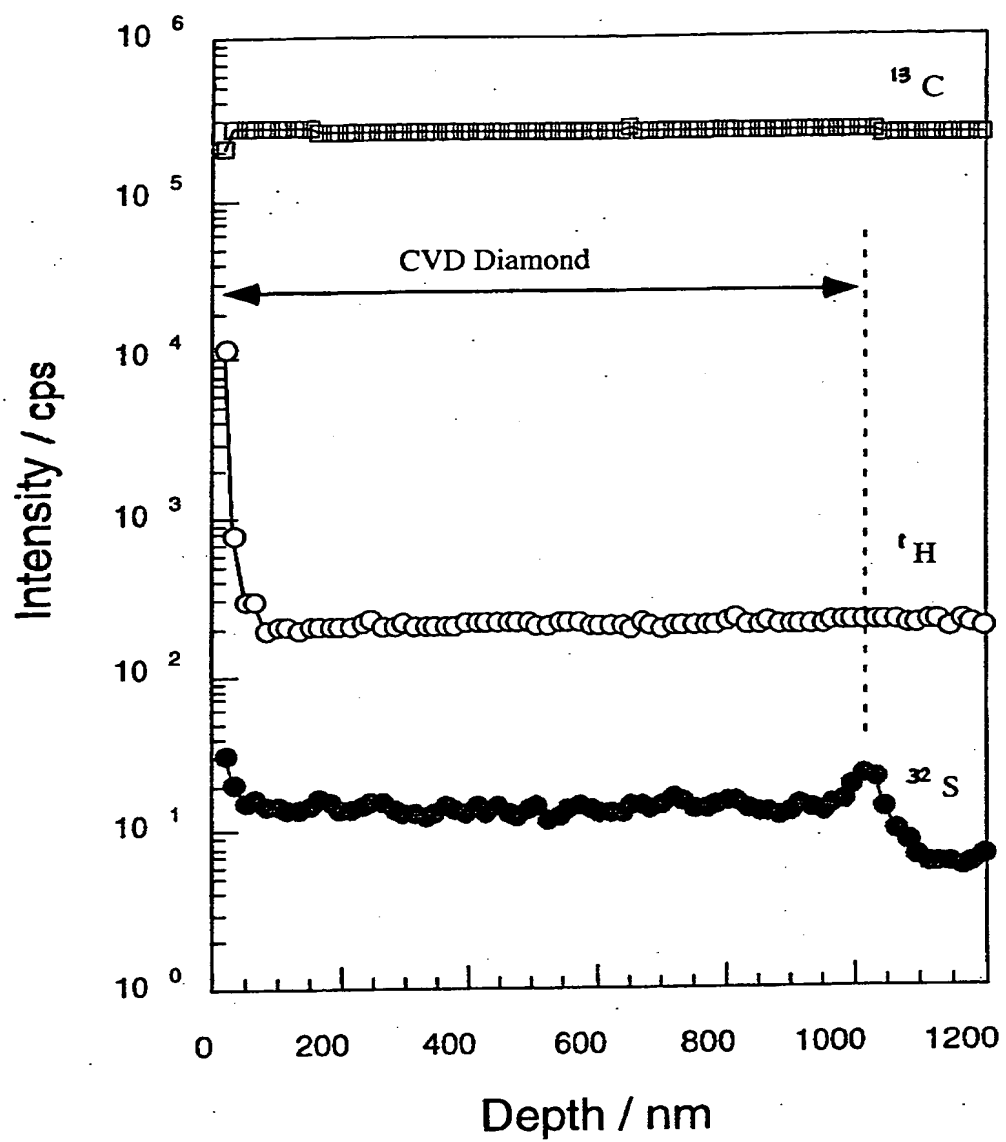


図面代用写真 (カラー) (b)

イオウドーブダイヤモンドの  
反射高速電子線回折像



【図 1 0】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 n 導電型の高移動度かつ高品質の n 型半導体ダイヤモンド及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 基板ホルダーを加熱しつつ基板表面温度が 830℃になるように制御するとともに 40 Torr に圧力制御する。次に 40 Torr の圧力制御下でマイクロ波放電させるとともにガス供給ラインでパージ用水素ガスと混合ガスを切り換えて反応管に、メタン 1% / 硫化水素 50 ppm / 水素の混合ガス 200 ml / min を導入すると基板上方にプラズマが発生する。このプラズマ流をダイヤモンド基板に供給し、ダイヤモンド薄膜をエピタキシャル成長させる。所定膜厚になったらガス供給ラインを水素パージに切り換えると同時にマイクロ波放電を停止し、基板加熱を停止又は冷却する。このようにして高移動度かつ高品質のイオウドーピング n 型半導体ダイヤモンドが得られる。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日 1998年 2月24日

[変更理由] 名称変更

住 所 埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名 科学技術振興事業団

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[591030983]

1. 変更年月日	1991年 1月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	茨城県つくば市並木1丁目1番地
氏 名	科学技術庁無機材質研究所長